

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-24040

⑤ Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 平成4年(1992)1月28日
A 63 H 3/00		V 7265-2C	
9/00		S 7265-2C	
C 09 C 1/36	PAV	6904-4J	
C 09 K 9/00		D 8930-4H	
G 03 C 1/00	5 3 1	8910-2H	
1/725	5 0 3	8910-2H	

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑭ 発明の名称 フォトクロミック人形

⑮ 特 願 平2-131014

⑯ 出 願 平2(1990)5月21日

⑰ 発 明 者	大 野 和 久	神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂研究所内
⑰ 発 明 者	熊 谷 重 則	神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂研究所内
⑰ 発 明 者	齋 藤 力	神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂研究所内
⑱ 出 願 人	株 式 会 社 資 生 堂	東京都中央区銀座7丁目5番5号
⑲ 代 理 人	弁 理 士 岩 橋 祐 司	

明 細 書

1. 発明の名称

フォトクロミック人形

元の色に戻るフォトクロミック性を有する人形に関する。

[従来の技術]

近年、玩具にも多様な面白さが要求されており、その要望に応えるものとして、光強度の変化によって色のかわる日焼け人形等が開発されている。

従来、このように光強度の変化により色が変わるいわゆるフォトクロミック人形としては、例えば特開平1-129869号公報に開示されているように、人形を構成する樹脂にスピロオキサジン、スピロピラン、フルギドといった有機フォトクロミック化合物を含有させて、該人形にフォトクロミック性を与えたものがあるのみであった。

[発明が解決しようとする課題]

しかしながら、スピロオキサジン、スピロピラン、フルギド等の有機物はその安定性、特に耐光性が劣っているため、場合によっては人形の色の変化を短期間しか楽しめないという課題があった。

2. 特許請求の範囲

(1) 無機フォトクロミック顔料を含有することを特徴とするフォトクロミック人形。

(2) 請求項1記載の人形において、無機フォトクロミック顔料が酸化チタン系フォトクロミック顔料であることを特徴とするフォトクロミック人形。

(3) 請求項2記載の人形において、酸化チタン系フォトクロミック顔料がアナターゼ型酸化チタンを90重量%以上含む肌色顔料であることを特徴とするフォトクロミック人形。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明はフォトクロミック人形、すなわち光を当てると色が変わり、光を当てると色を元に戻す人形に関する。

また、人形という性質上、幼児が扱うことも十分に考慮されなければならないが、前記有機性フォトクロミック化合物はいずれも十分に安全性が確認されておらず、より安全性の高いフォトクロミック人形の開発が要望されていた。

本発明は前記従来技術の課題に鑑み為されたものであり、その目的は安定性、耐光性に優れ、長期にわたって人形の色の変化が楽しめるとともに、安全性のより高いフォトクロミック人形を提供することにある。

#### [課題を解決するための手段]

前記目的を達成するために本発明者らが鋭意検討を重ねた結果、人形に無機フォトクロミック顔料を含有させることにより、前述した課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本出願の請求項1記載のフォトクロミック人形は、無機フォトクロミック顔料を含有することを特徴とする。

また、請求項2記載のフォトクロミック人形は、

チタン酸バリウム系フォトクロミック顔料は、チタン酸バリウムにFe, Zn, Sb, Vなどをドーピングしたものである。チタン酸カルシウム系フォトクロミック顔料は、チタン酸カルシウムにFe, Zn, Sb, Vなどをドーピングしたものである。チタン酸ストロンチウム系フォトクロミック顔料はチタン酸ストロンチウムに、Fe/Mo, Ni/Moなどをドーピングしたものである。タングステン酸カルシウム系フォトクロミック顔料は、タングステン酸カルシウムにBiなどをドーピングしたものである。酸化ニオブ系フォトクロミック顔料は酸化ニオブにFeなどをドーピングしたものである。酸化スズ系フォトクロミック顔料は、酸化スズにCuなどをドーピングしたものである。ガラス系フォトクロミック顔料は、ガラスにAgBr, AgCl, Eu, Ce, Zrなどをドーピングしたものである。フッ化カルシウム系フォトクロミック顔料は、フッ化カルシウムにCe, Gd, Tb, Eu/Smなどをドーピングしたものである。フッ化バリウム系フォトクロミ

#### 特開平4-24040(2)

無機フォトクロミック顔料が酸化チタン系フォトクロミック顔料であることを特徴とする。

さらに、請求項3記載のフォトクロミック人形は、酸化チタン系フォトクロミック顔料がアナターゼ型酸化チタンを90重量%以上含む肌色顔料であることを特徴とする。

以下、本発明の構成について詳述する。

本発明で用いる無機フォトクロミック顔料は、光が当たると色が変わり、光を当てると元の色に戻る無機性物質であればいずれでもよく、たとえば、酸化チタン系、チタン酸バリウム系、チタン酸カルシウム系、チタン酸ストロンチウム系、タングステン酸カルシウム系、酸化ニオブ系、酸化スズ系、ソーダライト、ガラス系、フッ化カルシウム系、フッ化バリウム系、ヨウ化銀・水銀などが挙げられる。

酸化チタン系フォトクロミック顔料は、酸化チタンにFe, Cr, Cu, Na, Mn, Ni, V, Co, Mgなどをドーピングしたものである。チ

ック顔料は、フッ化バリウムにEu/Smなどをドーピングしたものである。

上記化合物のうち、皮膚に対する安全性という観点からは酸化チタン系、酸化スズ系、チタン酸バリウム系、チタン酸カルシウム系、チタン酸ストロンチウム系、ソーダライトが望ましい。そのなかでも、鉄をドーピングすることでフォトクロミズム性を持たせることができる点で酸化チタン系、チタン酸バリウム系、チタン酸カルシウム系が好ましく、さらには酸化チタン系が最も好ましい。

また、フォトクロミック性酸化チタン顔料の中でも、アナターゼ型酸化チタンを90重量%以上含む肌色顔料を用いれば適度な肌色の人形が得られ、光照射により小麦色に変化するため、日焼け人形としては、最も好ましい。この肌色顔料は未処理アナターゼ型酸化チタンを主成分とする組成物に、水酸化鉄(FeOOH)を添加して750~850℃で焼成することによって得られる。

本発明のフォトクロミック人形において無機フ

フォトクロミック顔料は、人形に使用するゴムあるいは樹脂に練りこんで使用してもよく、人形に使用する布の繊維に練り込んで使用してもよく、また人形の上に塗布する塗料に配合してもよい。

本発明のフォトクロミック人形に使用するゴムとしては、天然ゴム、合成ゴムがある。

天然ゴムとしては、ベベア種、グアユール、コクサギッソ、タウサギッソ等から得られるゴムが挙げられる。

合成ゴムとしては、ブタジエン単独重合物、ブタジエン・スチレン共重合物、ブタジエン・アクリロニトリル共重合物等のブタジエンゴム、シス・ポリイソブレン等のイソブレンゴム、クロロブレン等のハロブレンゴムといったジエン系ゴム、ポリアルキレン・サルファイド等の多硫化合物系ゴム、イソブチレン系、イソブチレン・ジエン系、エチレン・プロピレン系、クロロスルホン化ポリエチレンといったオレフィン系ゴム、シリコンゴムのようなアルキルシロキサン縮合物である有機ケイ素化合物系ゴム、ビニリデン・フロライド共

重合物等のトリフロロ・クロロエチレン、ヒキサフロロプロピレン共重合物等のビニリデン・フロライド、ジヒドロ・パーフロロ・アルキルアクリレート重合物といった含フッ素化合物系ゴム、ポリエステル・イソシアネート縮合物、ポリエーテル・イソシアネート縮合物といったウレタン系ゴム、ビニルクロライドービニルアセテート共重合物、アクリル酸エステル-βクロル・エチル・ビニルエーテル共重合物、アクリル酸エーテル-アクリロニトリル共重合物等のアクリル酸エステル重合物といったビニル系ゴムなどが挙げられる。

本発明のフォトクロミック人形に使用する樹脂としては、フェノール樹脂、フラン樹脂、キシレン・ホルムアルデヒド樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アニリン樹脂、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、トリアリルシアヌレート樹脂、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートのホルムアルデヒド樹脂、アクロレイン系樹脂、トリアジン系樹脂等の熱硬化性樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレ

ン、ポリパーキシレン、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリレート、ポリメタクリート、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、フッ素系樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリビニルエーテル、ポリビニルケトン、ポリエーテル、ポリカーボネート、熱可塑性ポリエステル、ポリアミド、ジエン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、芳香族ポリアミド、ポリフェニレン、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン等の耐熱性高分子、シリコン樹脂、フォスフォニトリックハライド、ボラゾール、ホスフィノボリン系重合体等の無機系樹脂等の熱可塑性樹脂といった合成樹脂、塩化ゴム、塩酸化ゴム、環化ゴム等の天然ゴム系樹脂、セルロース系樹脂、タンパク質系樹脂、デンプン系樹脂等の天然樹脂が挙げられる。

本発明のフォトクロミック人形に使用する繊維としては、天然繊維、合成繊維、半合成繊維、再生繊維、金属繊維、無機繊維のいずれでもよいが、繊維にフォトクロミック顔料を含有させやすいことから合成繊維、半合成繊維、再生繊維、金属繊維、無機繊維が好ましい。

繊維、無機繊維が好ましい。

合成繊維としては、ナイロン、芳香族ナイロン等のポリアミド系、テトロン、テリレン、デクロン等のポリエステル系、ポリアルキレンバラオキシベンゾエート等のポリエステルエーテル、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系、ポリスチレン系、ポリ塩化ビニル系、ポリ塩化ビニリデン系、ポリフルオロエチレン、ポリフルオロエチレンプロピレン等のポリフルオロカーボン系、アクリロニトリル単独重合物、アクリロニトリル共重合物等のポリアクリル系、ポリウレタン系、純ポリビニルアルコール、ビニロン等のポリビニルアルコール系、その他耐熱性芳香族ポリマー、ポリカーボネート、ポリエーテル、ポリオキシエチレンなどが挙げられる。

半合成繊維としては、アセテート繊維等のセルロース系、プロミックス等のタンパク質系、その他塩化ゴム、塩酸ゴム等が挙げられる。

再生繊維としては、ビスコースレーヨン、キュブラレーヨン、けん化アセテート等のセルロース

系、牛乳タンパク、大豆タンパク、落花生タンパク、トウモロコシタンパク、再生絹等のタンパク系、その他天然ゴム、アルギン酸などが挙げられる。

金属繊維としては、ステンレス繊維等が挙げられる。

無機繊維としては、ガラス繊維、カーボン繊維、ボロン繊維、炭化ケイ素繊維、シリカ繊維などが挙げられる。

さらに、上記繊維2種以上によりなる複合繊維、また上記繊維に金属蒸着層を形成させた繊維も含まれる。

なお、炭素繊維はアクリル繊維を2500～3000℃で処理する工程があり、また炭化ケイ素繊維、ステンレス繊維、ガラス繊維等も1000℃以上の高温処理があるため、これらの繊維にフォトクロミック性顔料を添加する場合には、耐熱性の高い顔料を用いる必要がある。

フォトクロミック顔料を繊維に含有させる方法としては、紡糸する時に、熔融状態あるいは、溶

表面に無機フォトクロミック顔料を含有した塗料を塗布してもよい。

また、光による色変化は紫外線によって起こるが、弱い光のもとでの色変化を小さくするために人形の表面に紫外線吸収剤を含有した塗膜を形成させてもよい。

無機フォトクロミック顔料を使ってフォトクロミック人形を作った場合、人形の皮膚の透明感が不十分な場合がある。このような場合は、さらに透明な膜で覆うことによって透明感を出すことができる。

#### 〔実施例〕

以下、実施例に基づき本発明をさらに詳細に説明する。なお、本発明はこれにより限定されるものではない。また、以下の説明において、配合量は重量%で示してある。

#### 実施例1

本実施例では、人形の皮膚を構成する布の繊維として以下に説明するフォトクロミックナイロン

#### 特開平4-24040(4)

液状態にある繊維原料にフォトクロミック顔料を添加して均一に混合した後に、紡糸する方法が挙げられる。

本発明のフォトクロミック人形に使用する塗料としては、アルキド樹脂、エポキシ樹脂等にフォトクロミック性顔料と配合したものが挙げられる。

無機フォトクロミック顔料を樹脂、繊維、塗料に含有させる際、フォトクロミック顔料に必要な応じシリコン処理、金属石鹸処理、脂肪酸処理、界面活性剤処理、あるいは、酸、アルカリ、無機塩類による処理、さらには、これらの複合処理を行った後、添加してもよい。

また、必要に応じて紫外線吸収剤を添加してもよい。

これらの素材から本発明のフォトクロミック人形を作るには、無機フォトクロミック顔料を含有した樹脂を型に流し込んで成型してもよく、フィルムを作って人形の皮膚としてもよく、無機フォトクロミック顔料を含有した繊維で布を作りこれ

を人形の皮膚としてもよく、また、通常の人形の

繊維を用いた。

すなわち、99.5部のεカプロラクタムをステンレスビーカーに入れ100℃で熔融し、ここに0.5部の下記フォトクロミック酸化チタンを添加し、ディスパーで十分攪拌した後溶融紡糸装置に入れ、再熔融して紡糸口金から押し出して垂下しながら空気中で冷却して繊維状に固め、さらに、これを4倍に延伸して分子の配列を整然させ、3Dの半つやけしの肌色のフォトクロミックナイロン繊維を得た。

なお、ここで用いたフォトクロミック酸化チタンは、以下の様に製造した。

0.3μの未処理アナターゼ型酸化チタン99部に0.3μの針状の黄酸化鉄1部をヘンシェルミキサーにより混合した後電気炉に入れ、大気中800℃で3時間焼成を行い、冷却後、バルベライザーにより解砕し、肌色のフォトクロミック酸化チタンを合成した。

以上のようにして得られた肌色のフォトクロミックナイロン繊維を人形の皮膚として本実施例の

フォトクロミック人形を製作した。

#### 比較例 1

実施例 1 のフォトクロミック人形で用いたフォトクロミックナイロン繊維における 0.5 部のフォトクロミック酸化チタンの代りに 1, 3, 3-トリメチルインドリノ-6'-ニトロ-ベンゾピロスピランに置換して同様の方法でフォトクロミックナイロン繊維を得、該繊維を人形の皮膚として比較例 1 のフォトクロミック人形を製作した。

以上のようにして得た実施例 1 及び比較例 1 のフォトクロミック人形について、以下のようにフォトクロミック性の試験及び耐光性試験を行った。

#### フォトクロミック性の試験

実施例 1 及び比較例 1 のフォトクロミック人形について以下の試験をそれぞれ行った。

##### ①第一過程

暗所に 12 時間放置し、これを光が当たらないようにして、ミノルタ色彩計 CR200 で測色し

図 (C))。なお、本実施例の人形に用いたフォトクロミックナイロン繊維は肌色を呈しており光照射によって小麦色となり、あたかも人形が日焼けをしたような変化が楽しめるものである。

また、前記試験で測定した色差は以下の通りである。

	実施例 1	比較例 1
光照射後 (第二過程)	5.8	20.3
暗所放置後 (第三過程)	0.1	1.3

#### 耐光性試験

実施例 1 及び比較例 1 のフォトクロミック人形を、キセノンフェードメーターで 30 時間照射した後、暗所に 12 時間放置したものをサンプルとした。フォトクロミック性試験と同様の方法で、このもののフォトクロミック性試験を行った。

#### 耐光性試験結果

	実施例 1	比較例 1
光照射後	5.8	0.7

た。

##### ②第二過程

次にこれに 20W の SE 蛍光灯と BLB 蛍光灯 1 本ずつを点灯して東レ紫外線強度計で  $2\text{ mW/cm}^2$  の強度で 10 分間照射した後、色調をミノルタ CR200 で測色して光照射前の色調との色差を計算した。

##### ③第三過程

また光照射をした後暗所に 3 時間放置したときの色を同様にして測定し光照射前の色調との色差を測定した。

#### フォトクロミック性試験結果

第 1 図 (A) ~ (C) に前記試験の第一~第三の各過程における実施例 1 のフォトクロミック人形の外見上の変化をそれぞれ示す。同図より明らかなように、光照射前 (第一過程) の人形 (同図 (A)) は、光を当てる (第二過程) ことにより暗色化し (同図 (B))、さらに再び光を当てることを止める (第三過程) と元の色に戻った (同

暗所放置後	0.1	0.7
-------	-----	-----

以上のように、実施例 1 のフォトクロミックナイロン繊維による人形は、優れたフォトクロミック性を示し、かつ耐光性は比較例 1 に比べ格段に優れていることが理解される。すなわち、比較例 1 のスピロピラン系のフォトクロミック染料を使用したものは、光照射により、無色から紫色に変色するため変色度合は大きいものの、長時間にわたる光照射によりフォトクロミック性を失ってしまい耐光性が悪いことがわかる。

#### 実施例 2

本実施例では、人形の表面に無機フォトクロミック顔料を含有した塗料を塗布し、フォトクロミック人形を製作した。該塗料の組成は以下の通りである。

(1) フォトクロミック性酸化チタン	30%
(2) アクリロイド B-66	20%
(3) キシレン	30%

(4) ミネラルスピリット

20%

## (製法)

(1)～(4)をロールミルで練合して得られた塗料を人形の表面に塗布した。

以上のようにして得られたフォトクロミック人形について、前記実施例1と同様のフォトクロミック性試験及び耐光性試験を行ったところ、実施例1と同様の効果が得られた。

なお、前記各実施例以外にも、フォトクロミック人形を構成するゴムに、溶融状態で無機フォトクロミック顔料を練り込むことも好適である。また、無機フォトクロミック顔料を含有した樹脂を型に流し込んで成型してもよく、フィルムを作って人形の皮膚とすることも好適である。

また、光による色変化は紫外線によって起こるが、弱い光のもとでの色変化を小さくするために人形の表面に紫外線吸収剤を含有した塗膜を形成

させてもよい。

さらに、無機フォトクロミック顔料を使ってフォトクロミック人形を作った場合、人形の皮膚の透明感が不十分な場合がある。このような場合は、さらに透明な膜で覆うことによって透明感を出すことも好適である。

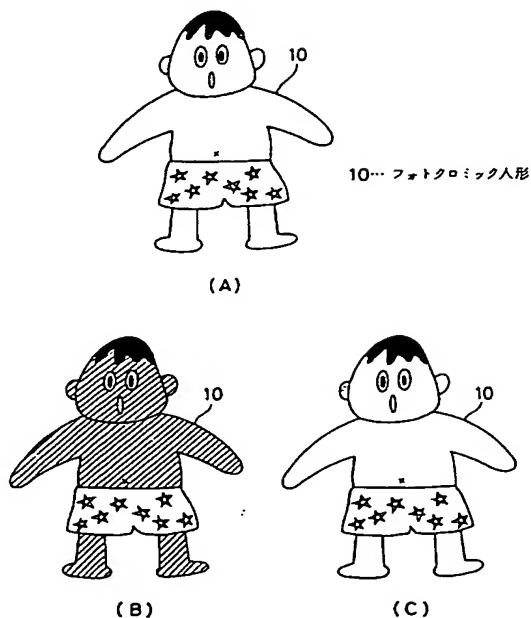
## [発明の効果]

以上説明したように本発明にかかるフォトクロミック人形は無機フォトクロミック顔料を使用しているので、安定性、耐光性に優れており長期間にわたってそのフォトクロミック性を楽しむことができ、かつ安全性が高い。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図(A)～(C)は、実施例1のフォトクロミック人形について行ったフォトクロミック性試験における外見上の変化を示す説明図である。

10…フォトクロミック人形。



第1図